

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 6 月 12 日 (12.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/048863 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/039, H01L 21/027 (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI, Sumio et al.); 〒169-8925 東京都 新宿区 高田馬場三丁目 2 3 番 3 号 O R ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12538
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 29 日 (29.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-369340 2001 年 12 月 3 日 (03.12.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 羽田 英夫 (HADA, Hideo) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 藤村 悟史 (FUJIMURA, Satoshi) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 岩下 淳 (IWASHITA, Jun) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POSITIVE RESIST COMPOSITION AND METHOD OF FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: ポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

(57) Abstract: A positive resist composition which is obtained by dissolving (A) a resin ingredient which has units derived from a (meth)acrylic ester in the main chain and comes to have enhanced solubility in alkalis by the action of an acid and (B) an acid generator ingredient which generates an acid upon exposure to light in (C) an organic solvent, wherein the resin ingredient (A) is a copolymer comprising (a1) a unit derived from a (meth)acrylic ester containing an acid-dissociating dissolution-inhibitive group containing a polycyclic group, (a2) a unit derived from a (meth)acrylic ester containing a lactone-containing monocyclic or polycyclic group, (a3) a unit derived from a (meth)acrylic ester containing a hydroxy-containing polycyclic group, and (a4) a unit which is derived from a (meth)acrylic ester containing a polycyclic group and is other than the units (a1), (a2), and (a3). This chemical amplification type positive resist composition has excellent resolution and is effective in improving the focal depth range for an isolated resist pattern and in inhibiting the proximity effect.

[続葉有]

WO 03/048863 A1



(57) 要約:

(メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位を主鎖に有し、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) とを、有機溶剤 (C) に溶解してなるポジ型レジスト組成物であって、上記樹脂成分 (A) が、多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含む (メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位 (a 1)、ラクトン含有単環式基又は多環式基を含む (メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位 (a 2)、水酸基含有多環式基を含む (メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位 (a 3)、及びこれら単位 (a 1)、単位 (a 2)、及び単位 (a 3) 以外の多環式基を含む (メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位 (a 4) を含む共重合体である上記組成物。この組成物は、解像性に優れ、しかも孤立レジストパターンの焦点深度幅の向上、及び近接効果の抑制を可能にした、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供する。

明細書

ポジ型レジスト組成物及びレジストパターンの形成方法

技術分野

本発明は、200 nm以下の波長、特にArFエキシマレーザーを光源として用いるプロセスに適した化学増幅型ポジ型レジスト組成物と、これを用いてなるレジストパターンの形成方法に関する。

背景技術

従来、化学増幅型レジストの樹脂成分としては、KrFエキシマレーザー（248 nm）に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレンや、この水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが用いられてきた。

しかしながら、今日では半導体素子の微細化がますます進み、ArFエキシマレーザー（193 nm）を用いたプロセスの開発が精力的に進められている。

ArFエキシマレーザーを光源とするプロセスにおいては、ポリヒドロキシスチレンのようなベンゼン環を有する樹脂はArFエキシマレーザー（193 nm）に対する透明性が不十分であることから、これに用いるのは不適當である。

したがって、このような欠点を解決するため、ベンゼン環を有することなく、かつ、耐ドライエッチング性に優れるエステル部にアダマンタン骨格のような多環式炭化水素基を有したアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルから誘導される単位を主鎖に有する樹脂が注目され、これまでに多数の提案がなされている。

（特許第2881969号公報、特開平5-346668号公報、特開平7-234511号公報、特開平9-73173号公報、特開平9-90637号公報、特開平10-161313号公報、特開平10-319595号公報及び特開平11-12326号公報）。

ところで、近年、半導体素子製造においては、必要とされるデザインルールがいつそう狭まり、150 nmや100 nm付近の解像度が必要とされ、解像度のさらなる向上が要望されている。

また、このような解像性向上に加えて、スペース部サイズに対するレジストライン部サイズの比が1以下となるようなレジストパターンの形成工程では、例えば、スペース部サイズに対するレジストライン部サイズの比が、 $1/9$ となるようないわゆる孤立レジストパターンの形成が必要となってきた。

しかしながら、従来のレジストでは、このような孤立レジストパターンの焦点深度幅が十分でないといった問題があり、その改善が望まれている。

また、前記の孤立レジストパターン部（疎パターン部）と、ラインアンドスペースが1：1のパターン部（密パターン部）とが混在するようなパターンの形成工程では、疎パターン部と密パターン部とのレジストパターンサイズに差が生じる、いわゆる近接効果の問題が生じてしまうが、従来のレジストではこのような近接効果を抑制するのが困難であり、したがってその改善が望まれている。

発明の開示

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、解像性に優れ、しかも孤立レジストパターンの焦点深度幅の向上、及び近接効果の抑制を可能にした、化学増幅型ポジ型レジスト組成物とこれを用いたレジストパターンの形成方法を提供することを目的としている。

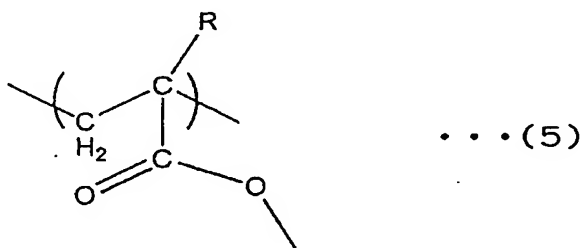
本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の4元共重合体を含む、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位を主鎖に有し、酸の作用によってアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分をベース樹脂として用いることにより、前記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明のポジ型レジスト組成物は、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位を主鎖に有し、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）とを有機溶剤（C）に溶解してなるポジ型レジスト組成物であって、樹脂成分（A）が、多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含む（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位（a 1）、ラクトン含有単環式基又は多環式基を含む（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位（a 2）、水酸基含有多環式基を含む（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位（a 3）、及び単位（a 1）、単位（a 2）、

単位（a 3）以外の多環式基を含む（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位（a 4）を含む共重合体であることを特徴としている。

この明細書及び請求の範囲において、「ラクトン含有単環式基又は多環式基」とは、ラクトン環からなる単環式基又はラクトン環を有する多環式基である。なお、このときラクトン環とは、 $-CO-O-$ 構造を含むひとつの環を示し、これをひとつの目の環として数える。したがって、ここではラクトン環のみの場合はラクトン含有単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらずラクトン含有多環式基と称する。

ここで、前記の（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位とは、本明細書中においては、次の一般式（5）で示される単位において、Rが水素であるアクリル酸エステルから誘導される単位、Rがメチル基であるメタクリル酸エステルから誘導される単位、さらにはRがC 2～C 5程度の低級アルキル基、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの直鎖状又は分岐状のアルキル基である単位の総称とする。



また、本発明のレジストパターンの形成方法は、前記のポジ型レジスト組成物を基板上に設け、プレベークを80～150℃で40～120秒間施し、選択的に露光した後、露光後加熱を80～150℃で40～120秒間施し、次いで、アルカリ現像してスペース部サイズに対するライン部サイズの比が1以下のレジストパターンを形成することを特徴としている。

発明を実施するための最良の形態

本発明のポジ型レジスト組成物では、樹脂成分（A）として、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位を主鎖に有し、酸の作用によりアルカリに対す

る溶解性が増大するものが用いられる。すなわち、この樹脂成分（A）には、酸解離性溶解抑制基を有し、この基が酸発生剤から発生した酸によって解離することにより、アルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化するアルカリ現像可能な樹脂が用いられる。このような樹脂が用いられることにより、露光部はアルカリに対する溶解性が増大することによってアルカリ可溶性を示し、未露光部はアルカリ不溶性を維持するものとなる。

この樹脂成分（A）について詳述すると、この樹脂成分（A）は、多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含む（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位（a 1）、ラクトン含有単環式基又は多環式基を含む（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位（a 2）、水酸基含有多環式基を含む（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位（a 3）、及びこれら単位（a 1）、単位（a 2）、単位（a 3）以外の多環式基を含む（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位（a 4）を含む共重合体である。そして、これら各単位（a 1）～（a 4）を含むことによって樹脂成分（A）は、孤立レジストパターンの焦点深度を向上させ、かつ近接効果をも低減することができ、これにより疎・密の両パターンにおいて、マスクパターンに忠実なレジストパターンを形成するようになる。

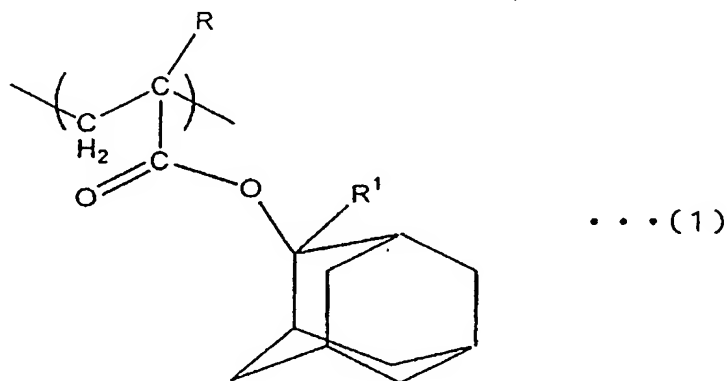
単位（a 1）は、多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含む（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位である。多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどとして、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基が挙げられる。ここで、これらはA r Fレジストにおいて多く提案されたもので、本発明においてもこれらの多環式基を任意に選択し使用することができるが、中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドデカニル基を用いるのが、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

酸解離性溶解抑制基は、前述したように露光前には樹脂成分（A）全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有し、露光後には後述する酸発生剤成分

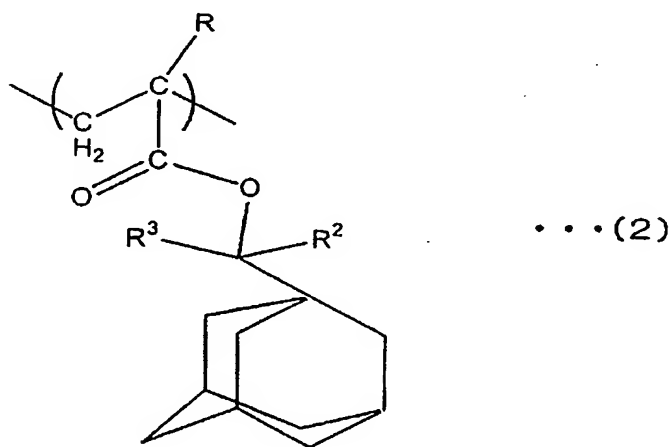
（B）から発生した酸の作用により解離し、樹脂成分（A）全体をアルカリ可溶性へと変化させるものである。このような酸解離性溶解抑制基としては、例えば

(メタ) アクリル酸のカルボキシル基と環状又は鎖状の第3級アルキルエステルを形成するものが広く知られている。

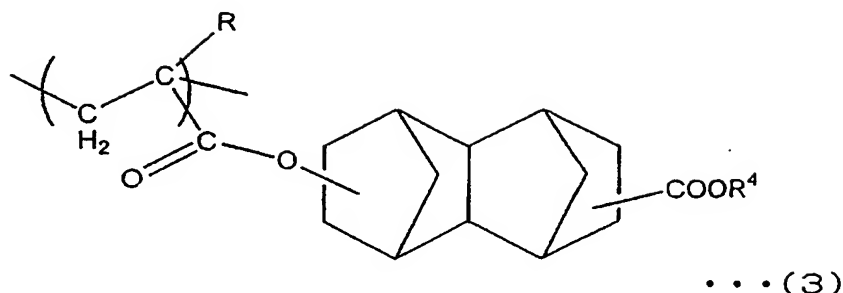
単位 (a 1) としては、前述した機能を有するものであれば特に限定されることなく任意のものが使用可能であるが、具体的には、次の一般式 (1)、(2)、(3) から選択される少なくとも1種が、解像性、耐ドライエッチング性に優れている等の点で好ましい。



(式中Rは水素原子又は低級アルキル基、R¹は低級アルキル基である)



(式中Rは水素原子又は低級アルキル基、R¹及びR²はそれぞれ独立して低級アルキル基である)



(式中 R は水素原子又は低級アルキル基、 R^4 は第 3 級アルキル基である)

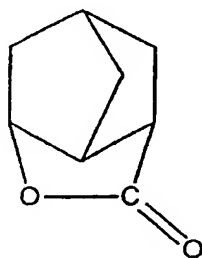
一般式 (1) で表される単位は、(メタ) アクリル酸のエステル部の酸素原子 (—O—) に隣接する炭素原子が、アダマンチル基のような環骨格上の第 3 級アルキル基となる場合である。R としては、水素原子又はメチル基、さらには C 2 ～ C 5 程度の低級アルキル基、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの低級の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。また、 R^1 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの低級の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。ここで、 R^1 を炭素数 2 以上のアルキル基とすれば、メチル基の場合に比べて酸解離性が高くなる傾向にあり好ましい。ただし、工業的にはメチル基とするのが最も好ましい。

一般式 (2) で表される単位は、(メタ) アクリル酸のエステル部の酸素原子 (—O—) に隣接する炭素原子が第 3 級アルキル基であり、該アルキル基中にさらにアダマンチル基のような環骨格が存在する場合である。一般式 (2) で表される単位において、R は前記一般式 (1) の場合と同じ定義であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立した低級アルキル基、すなわち前記した C 1 ～ C 5 程度の直鎖状又は分岐状アルキル基である。このような基は、2-メチル-2-アダマンチル基より酸解離性が高くなる傾向がある。なお、前記の R^1 及び R^2 については、共にメチル基とするのが工業的に好ましい。

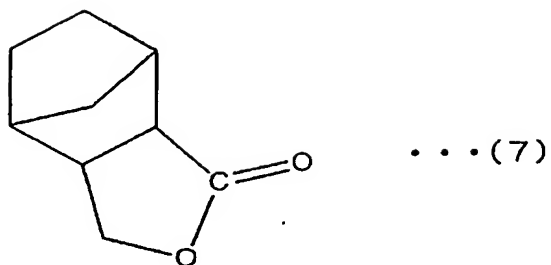
一般式（３）で表される単位は、（メタ）アクリル酸エステル部ではなく、別のエステル部の酸素原子（－Ｏ－）に隣接する炭素原子が第３級アルキル基であり、該エステル部と（メタ）アクリル酸エステル部とをテトラシクロデカニル基のような環骨格で連結する場合である。一般式（３）で表される単位において、 R は前記一般式（１）の場合と同じ定義であり、 R^1 はtert-ブチル基やtert-アミル基のような第３級アルキル基である。なお、 R^1 については、tert-ブチル基とするのが工業的に好ましい。

また、このような一般式（１）～（３）で表される単位の中では、特に一般式（１）で表される単位で、かつ R^1 がメチル基又はエチル基であるものが、解像性に優れる等の点で好ましい。

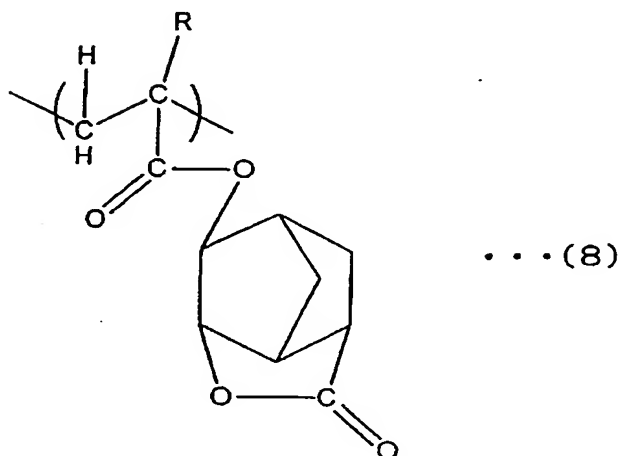
単位（a 2）は、ラクトン含有単環式基又は多環式基を含む（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位である。ラクトン官能基は、本発明の組成物から形成されるレジスト膜の基板への密着性を高めたり、現像液との親水性を高めたりするうえで有効なものである。単位（a 2）としては、このようなラクトン官能基と環基とを共に持てば、特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、ラクトン含有単環式基としては γ -ブチロラクトンから水素原子１つを除いた基が挙げられ、また、ラクトン含有多環式基としては、ラクトン基を有するビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンから水素原子一つを除いた基が挙げられる。特に、以下のような構造式（６）を有するラクトン含有ビスシクロアルカン、又は構造式（７）を有するビスシクロアルカンから水素原子を１つを除いた基が、工業上入手し易いなどの点で有利である。



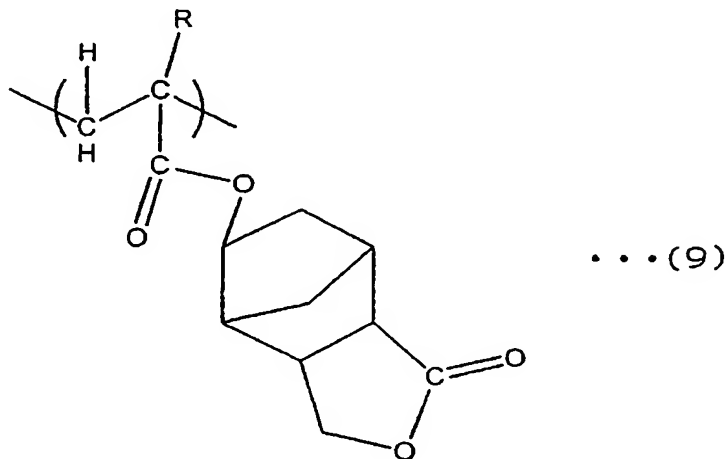
... (6)



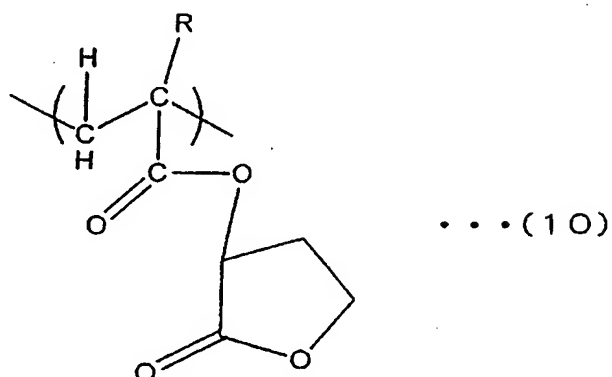
また、単位 (a 2) として具体的には、ラクトン基、ラクトン含有モノシクロアルキル基、又はラクトン含有ビスシクロアルキル基を含む (メタ) アクリル酸エステルから誘導される。より具体的には次の一般式 (8) ~ (10) で表される単位が挙げられる。



(式中 R は水素原子又は低級アルキル基である)



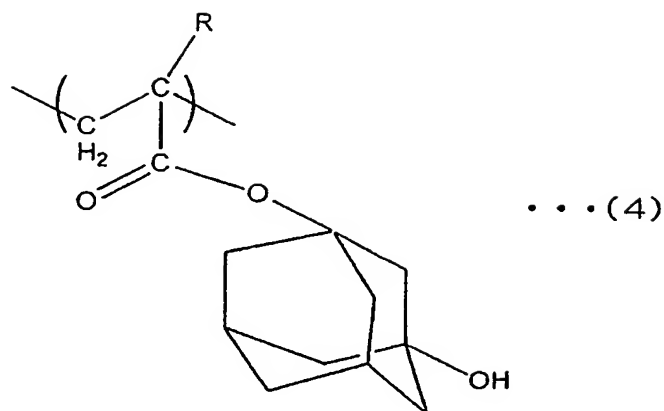
(式中 R は水素原子又は低級アルキル基である)



(式中 R は水素原子又は低級アルキル基である)

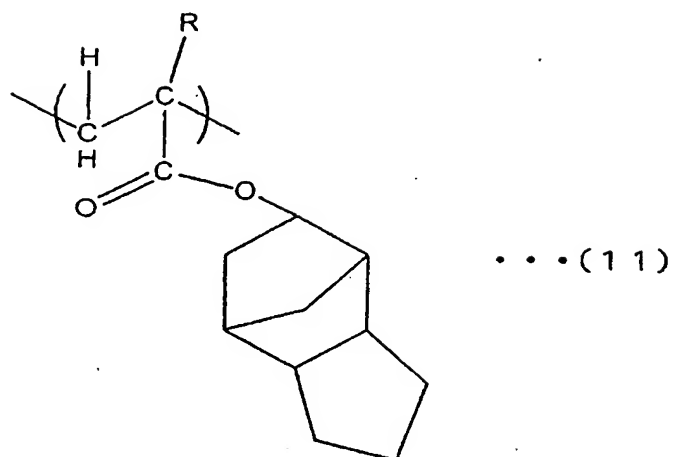
また、このような一般式 (8) ~ (10) で表される単位の中では、特に α 炭素にエステル結合を有する (メタ) アクリル酸の γ -ブチロラクトンエステル、すなわち γ -ブチロラクトンの (メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位が、近接効果の抑制・低減についての効果が優れる等の点で好ましい。

単位 (a 3) は、水酸基含有多環式基を含む (メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位であり、極性基である水酸基を有することにより、樹脂成分 (A) 全体の現像液との親水性を高め、露光部のアルカリ溶解性を向上し、これにより解像性の向上に寄与するものである。ここで、多環式基としては、前記の単位 (a 1) の場合と同様の多環式基を用いることができる。このような単位 (a 3) としては、水酸基含有多環式基であれば特に限定されることなく任意のものが使用可能である。具体的には、水酸基含有アダマンチル基、特に次の一般式 (4) で表される単位が、耐ドライエッチング性を上昇させる効果と、パターン断面を矩形形状にする効果とを有する点で好ましい。

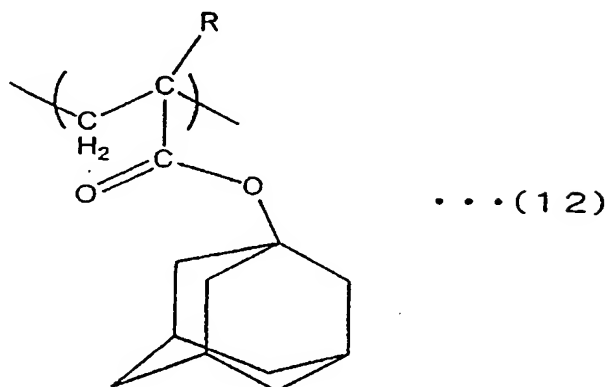


(式中Rは水素原子又は低級アルキル基である)

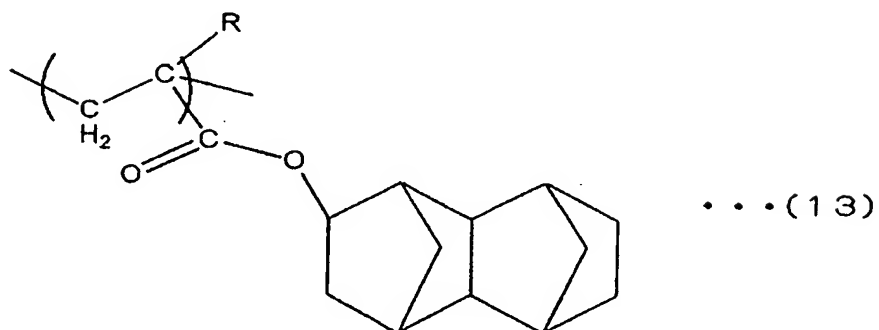
(a 4) 単位は、前記の単位 (a 1)、単位 (a 2)、単位 (a 3) 以外の多環式基を含む (メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位である。ここで、単位 (a 1)、単位 (a 2)、単位 (a 3) 以外との意味は、これらと重複しないという意味であり、すなわち、単位 (a 1) における酸解離性溶解抑制基、単位 (a 2) におけるラクトン基、単位 (a 3) における水酸基といった基をいずれも保持しないことを意味している。また、多環式基としては、前記の単位 (a 1) の場合と同様の多環式基を用いることができる。このような多環式基を有してなる単位 (a 4) としては、A r F ポジレジスト材料として従来から知られている多数のものが使用可能であるが、特にトリシクロデカニル (メタ) アクリレート、アダマンチル (メタ) アクリレート、テトラシクロデカニル (メタ) アクリレートから選ばれる少なくとも 1 種より誘導される単位が、工業上入手し易いなどの点で好ましい。なお、例示したこれらの単位を、以下に一般式 (1 1) ~ (1 3) として示す。



(式中Rは水素原子又は低級アルキル基である)



(式中Rは水素原子又は低級アルキル基である)



(式中Rは水素原子又は低級アルキル基である)

ここで、樹脂成分 (A) 中における各単位 (a 1) ~ (a 4) の割合について

は、単位（a 1）が25～50モル%、好ましくは30～40モル%の範囲であり、単位（a 2）が25～50モル%、好ましくは30～40モル%の範囲であり、単位（a 3）が10～30モル%、好ましくは10～20モル%の範囲であり、単位（a 4）が5～25モル%、好ましくは10～20モル%の範囲であるのが好適とされる。このような範囲とすれば、得られるレジスト組成物から形成される孤立パターンの焦点深度幅を大きく向上させ、かつ近接効果も十分に抑制してこれを大きく低減することができる。なお、前記の範囲を大きく逸脱すると、解像性が低下するといった不具合が生じるおそれがある。

また、本発明のレジスト組成物においては、樹脂成分（A）として、前記の各单位（a 1）～（a 4）を形成するモノマーに、従来化学増幅型のポジ型レジストとして公知の耐ドライエッチング性向上基や酸非解離性の溶解抑制基を有するアクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などのアルカリ可溶性とするためのエチレン性二重結合を有するカルボン酸、アクリル樹脂の製造に用いられる公知のモノマーなどを、必要に応じて適宜組み合わせ、共重合させて用いることもできる。

前記のアクリル酸誘導体としては、例えばアクリル酸ナフチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸3-オキシシクロヘキシル、アクリル酸とテルピネオールとのエステル、アクリル酸と3-ブロモアセトンとのエステルなどのカルボキシ基の水酸基を耐ドライエッチング性向上基や酸非解離性置換基で保護したアクリル酸エステルなどが挙げられる。また、メタクリル酸誘導体としては、これらのアクリル酸誘導体に対応するメタクリル酸の誘導体を挙げるができる。

また、エチレン性二重結合を有するカルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

アクリル樹脂の製造に用いられる公知のモノマーの例としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどのアクリル酸アルキルエステル及び対応するメタクリル酸アルキルエステルなどを挙げるこ

とができる。

なお、樹脂成分（A）については、相当する（メタ）アクリル酸エステルモノマーを、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）のようなラジカル重合開始剤を用いる公知のラジカル重合等により、容易に製造することかできる。また、樹脂成分（A）の重量平均分子量については、5000～20000の範囲にするのが好ましくは、8000～15000の範囲にするのがさらに好ましい。

本発明のレジスト組成物において、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）としては、従来化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。この酸発生剤としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メトキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（*para*-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（*para*-tert-ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス（*para*-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩が用いられ、中でもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好適に用いられる。

このような酸発生剤成分（B）としては、1種を単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。その配合量については、樹脂成分（A）100質量部に対して0.5～30質量部の範囲とするのが好ましく、1～10質量部の範囲とするのがより好ましい。配合量が0.5質量部未満では、パターン形成が十分になされなくなるおそれがあり、また、30質量部を超えると、均一な溶液が得られにくくなって保存安定性が低下するおそれがある。

また、本発明のポジ型レジスト組成物は、前記の樹脂成分（A）及び酸発生剤成分（B）が、有機溶剤（C）に溶解されて溶液とされる。用いられる有機溶剤（C）としては、前記の両成分を溶解して均一な溶液とすることができるもので

あればよく、従来化学増幅型レジストの溶媒として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

このような有機溶剤（C）としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。

なお、この有機溶剤（C）としては、特にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び乳酸エチルの中から選ばれる少なくとも1種と、 γ -ブチロラクトンとの混合溶剤を用いるのが好ましい。その場合に混合割合としては、前者と後者の質量比が70：30ないし97：3の範囲となるように選択するのが好ましい。

また、本発明のレジスト組成物においては、レジストパターン形状、引き置き経時安定性（post exposure stability of the Latent image formed by the pattern wise exposure of the resist pattern）などを向上させるため、さらに別の成分として、第二級低級脂肪族アミン又は第三級低級脂肪族アミン（D）を含有させることができる。この第二級又は第三級低級脂肪族アミン（D）としては、例えばトリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリアルカノールアミンが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。このようなアミン（D）は、前記の樹脂成分（A）に対し、通常は0.01～0.2質量部の範囲で配合され用いられる。

また、本発明のレジスト組成物においては、さらに必要に応じて混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

次に、このような本発明のポジ型レジスト組成物の使用方法の一例として、本発明のレジストパターンの形成方法を説明する。なお、この方法は、特にスペース部サイズに対するライン部サイズの比が1以下のレジストパターンに対して有効な方法であり、本例においてもこのようなパターンの形成に適用するものとする。

まず、本発明のポジ型レジスト組成物をシリコンウェーハ等からなる基板上に塗布する。塗布方法としては、スピコート法などの従来法が採用される。次に、塗布した組成物を例えば80～150℃で40～120秒間加熱し、プレベークを施して感光層とする。次いで、例えばArF露光装置により、所望のマスクパターンを介してArFエキシマレーザー光を前記感光層に照射し、選択的に露光を行う。続いて、露光した感光層を例えば80～150℃で40～120秒間加熱し、露光後加熱（PEB）を施す。その後、これをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なパターン、特にスペース部サイズに対するライン部サイズの比が1以下のレジストパターンを得ることができる。

なお、本発明のレジスト組成物は、特に露光源としてArFエキシマレーザーを用いた場合に有効であるものの、それより短波長のF₂レーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線に対しても有効である。

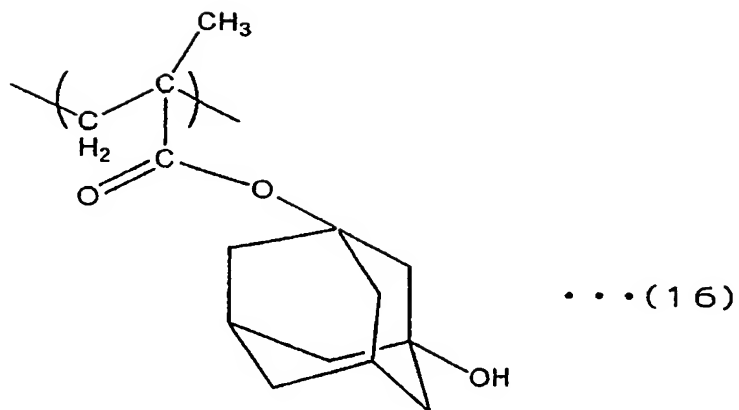
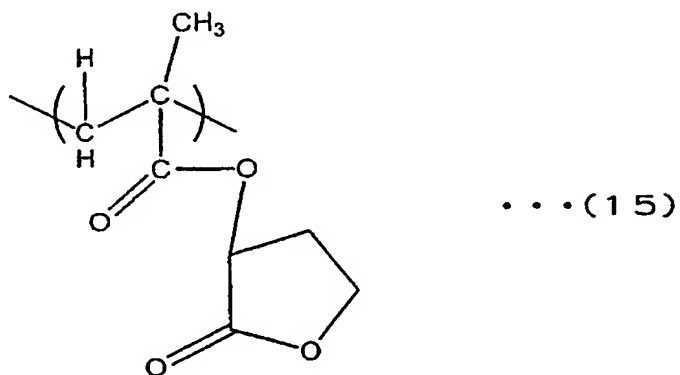
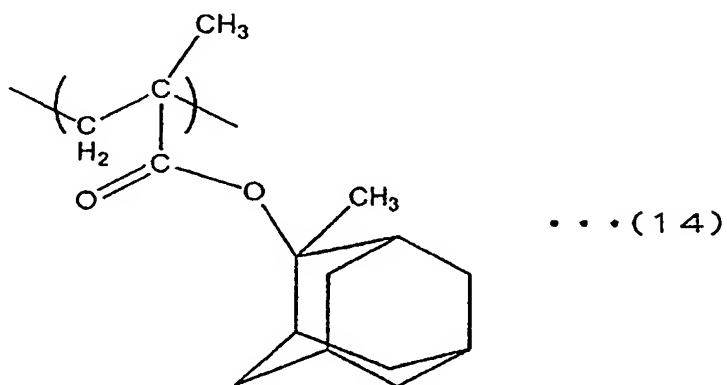
実施例

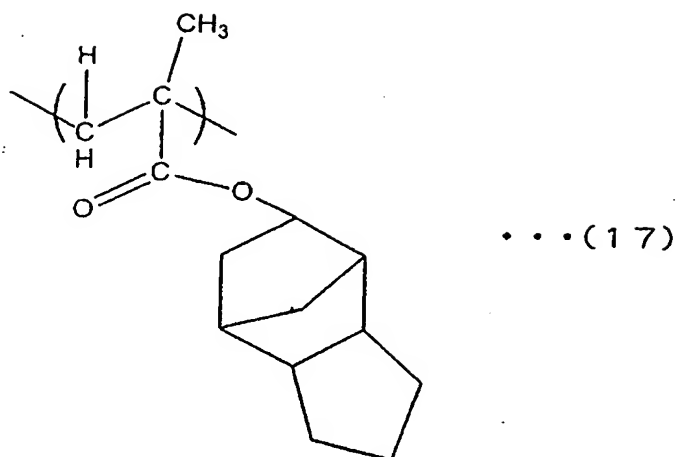
以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

（実施例1）

まず、樹脂成分（A）として、次の構造式（14）～（17）で表される各単位の共重合体を100質量部用意した。構造式（14）～（17）で表される各

単位の共重合体における割合としては、構造式（１４）で表される単位を３５モル％、構造式（１５）で表される単位を３５モル％、構造式（１６）で表される単位を１５モル％、構造式（１７）で表される単位を１５モル％とした。なお、この共重合体の重量平均分子量は１００００とした。





また、酸発生剤成分（B）としてトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタン
スルホネートを2質量部用意し、第三級低級脂肪族アミン（D）としてトリエタ
ノールアミンを0.2質量部用意し、さらに有機溶媒（C）としてプロピレング
リコールモノメチルエーテルアセテート750質量部と γ -ブチロラクトン30
質量部とからなる混合溶媒を用意した。

次に、用意した樹脂成分（A）、酸発生剤成分（B）、脂肪族アミン（D）を
全て前記有機溶媒（C）に溶解し、本発明の実施例1となる均一なポジ型レジス
ト溶液（組成物）を得た。

次いで、このレジスト溶液をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、
ホットプレート上で125℃で90秒間加熱乾燥（pre bake）すること
により、膜厚350nmのレジスト層を形成した。

次いで、ArF露光装置（ISI社製、商品名「MICRO STEP」；NA=0.6
0， $\sigma=0.75$ ）により、ArFエキシマレーザー光（193nm）を後述
するようなパターンに形成するべく選択的に照射し、続いて125℃で90秒間
の露光後加熱（PEB）処理を行った。

次いで、23℃にて2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド
水溶液で60秒間パドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥した。

このような操作によって形成されたレジストパターンのうち、120nmのレ
ジストラインパターンとスペース1080nm（1：9）とによって形成された
孤立レジストパターンは、良好な形状に形成され、その焦点深度幅は500nm

であった。

また、別のパターンである120 nmのラインアンドスペースパターン（1：1）と、前記孤立レジストパターンとの寸法差は50 nmであり、近接効果が十分に小さくなっていることが分かった。

また、この120 nmのラインアンドスペースパターン（1：1）について、LER（ラインエッジラフネス）を示す尺度である 3σ を求めたところ、7.6 nmであった。

さらに、この120 nmのラインアンドスペースパターン（1：1）がプラス・マイナス10%の誤差範囲内で形成可能な露光余裕度を求めたところ、該ラインアンドスペースパターンが得られるセンター露光量の10.8%であった。

なお、前記のLER（ラインエッジラフネス）とは、現像後のレジストパターンにおいて、例えばラインアンドスペースパターンの側壁に形成される不均一な凹凸を意味する。また、これの尺度となる 3σ は、その値が小さいほど凹凸が少なく、良好なパターンとなることを示す。

また、露光余裕度（露光マージン）は以下のように定義される。

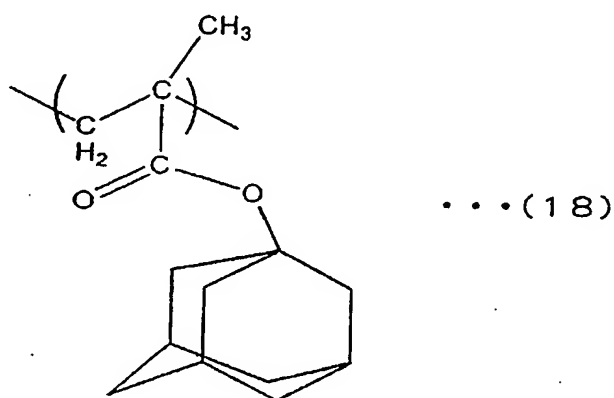
ある目的とするレジストパターンサイズを形成するのに必要な露光量は、ある程度に決まるが、実基板上では段差等の影響を受け、露光量が増減する場合がある。このように一旦決まった露光量がある程度ずれたとしても、目的とするレジストパターンが得られることを露光マージン（露光余裕度）と言う。この数値は大きい（広い）ほうが良い。

（実施例2）

樹脂成分（A）として、実施例1における構造式（14）、構造式（15）、構造式（16）の各单位についてはそのまま用い、構造式（17）の単位に代えて次の構造式（18）の単位を用いた共重合体を製造し、これを100質量部用意した。なお、各单位の共重合体における割合としては、構造式（14）、構造式（15）、構造式（16）の各单位については実施例1に同じとし、構造式（18）の単位については実施例1における構造式（17）の単位の割合と同じとした。また、この共重合体の重量平均分子量も10000とした。

また、この樹脂成分（A）以外については実施例 1 と同じにすることにより、本発明の実施例 2 となる均一なポジ型レジスト溶液（組成物）を得た。

次いで、このレジスト溶液を用いて実施例 1 と同様に処理し、レジストパターンを形成した。



このような操作によって形成されたレジストパターンのうち、120 nm のレジストラインパターンとスペース1080 nm（1：9）とによって形成された孤立レジストパターンは、良好な形状に形成され、その焦点深度幅は600 nmであった。

また、別のパターンである120 nmのラインアンドスペースパターン（1：1）と、前記孤立レジストパターンとの寸法差は45 nmであり、近接効果が十分に小さくなっていることが分かった。

また、この120 nmのラインアンドスペースパターン（1：1）について、LER（ラインエッジラフネス）を示す尺度である3σを求めたところ、8.3 nmであった。

さらに、この120 nmのラインアンドスペースパターン（1：1）がプラス・マイナス10%の誤差範囲内で形成可能な露光余裕度を求めたところ、該ラインアンドスペースパターンが得られるセンター露光量の11.4%であった。

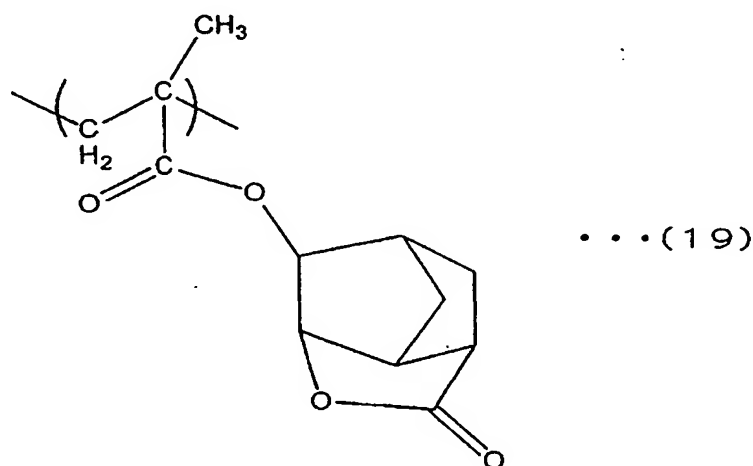
（実施例 3）

樹脂成分（A）として、実施例 2 における構造式（14）、構造式（16）、構造式（18）の各単位についてはそのまま用い、構造式（15）の単位に代え

て次の構造式（１９）の単位を用いた共重合体を製造し、これを１００質量部用意した。なお、各単位の共重合体における割合としては、構造式（１４）、構造式（１６）、構造式（１８）の各単位については実施例２に同じとし、構造式（１９）の単位については実施例２における構造式（１５）の単位の割合と同じとした。また、この共重合体の重量平均分子量も１００００とした。

また、この樹脂成分（Ａ）以外については実施例１と同じにすることにより、本発明の実施例３となる均一なポジ型レジスト溶液（組成物）を得た。

次いで、このレジスト溶液を用いて実施例１と同様に処理し、レジストパターンを形成した。



このような操作によって形成されたレジストパターンのうち、１２０ nmのレジストラインパターンとスペース１０８０ nm（１：９）とによって形成された孤立レジストパターンは、良好な形状に形成され、その焦点深度幅は６００ nmであった。

また、別のパターンである１２０ nmのラインアンドスペースパターン（１：１）と、前記孤立レジストパターンとの寸法差は５０ nmであり、近接効果が十分に小さくなっていることが分かった。

また、この１２０ nmのラインアンドスペースパターン（１：１）について、LER（ラインエッジラフネス）を示す尺度である３σを求めたところ、６．５ nmであった。

さらに、この１２０ nmのラインアンドスペースパターン（１：１）がプラス・

マイナス10%の誤差範囲内で形成可能な露光余裕度を求めたところ、該ラインアンドスペースパターンが得られるセンター露光量の9.2%であった。

(比較例1)

樹脂成分(A)として、実施例1における構造式(14)、構造式(15)、構造式(16)の各单位についてはそのまま用い、構造式(17)の単位は用いずに共重合体を製造し、これを100質量部用意した。なお、各单位の共重合体における割合としては、構造式(14)で表される単位を40モル%、構造式(15)で表される単位を40モル%、構造式(16)で表される単位を20モル%とした。また、この共重合体の重量平均分子量も10000とした。

また、この樹脂成分(A)以外については実施例1と同じにすることにより、比較例1となる均一なポジ型レジスト溶液(組成物)を得た。

次いで、このレジスト溶液を用いて実施例1と同様に処理し、レジストパターンを形成した。

このような操作によって形成されたレジストパターンのうち、120nmのレジストラインパターンとスペース1080nm(1:9)とによって形成された孤立レジストパターンは、良好な形状に形成されたものの、その焦点深度幅は400nmであった。

また、別のパターンである120nmのラインアンドスペースパターン(1:1)と、前記孤立レジストパターンとの寸法差は45nmであり、近接効果が小さくなっていた。

また、この120nmのラインアンドスペースパターン(1:1)について、LER(ラインエッジラフネス)を示す尺度である 3σ を求めたところ、11.3nmであった。

さらに、この120nmのラインアンドスペースパターン(1:1)がプラス・マイナス10%の誤差範囲内で形成可能な露光余裕度を求めたところ、該ラインアンドスペースパターンが得られるセンター露光量の9.1%であった。

(比較例2)

樹脂成分（A）として、実施例1における構造式（14）、構造式（15）、構造式（16）の各单位についてはそのまま用い、構造式（17）の単位は用いずに共重合体を製造し、これを100質量部用意した。なお、各单位の共重合体における割合としては、構造式（14）で表される単位を35モル%、構造式（15）で表される単位を35モル%、構造式（16）で表される単位を30モル%とした。また、この共重合体の重量平均分子量も10000とした。

また、有機溶媒（C）としては、実施例1のものに代えて、乳酸エチル750質量部とγ-ブチロラクトン30質量部とからなる混合溶媒を用意した。

これら以外については、実施例1と同じにすることにより、比較例2となる均一なポジ型レジスト溶液（組成物）を得た。

次いで、このレジスト溶液を用いて実施例1と同様に処理し、レジストパターンを形成した。

このような操作によって形成されたレジストパターンのうち、120nmのレジストラインパターンとスペース1080nm（1：9）とによって形成された孤立レジストパターンは、良好な形状に形成されたものの、その焦点深度幅は300nmであった。

また、別のパターンである120nmのラインアンドスペースパターン（1：1）と、前記孤立レジストパターンとの寸法差は60nmであり、近接効果は小さくならなかった。

また、この120nmのラインアンドスペースパターン（1：1）について、LER（ラインエッジラフネス）を示す尺度である 3σ を求めたところ、8.3nmであった。

さらに、この120nmのラインアンドスペースパターン（1：1）がプラス・マイナス10%の誤差範囲内で形成可能な露光余裕度を求めたところ、該ラインアンドスペースパターンが得られるセンター露光量の8.8%であった。

以上の結果を以下にまとめて示す。

	焦点深度幅 [nm]	寸法差 [nm]	3 σ [nm]	露光余裕度 [%]
実施例 1	500	50	7.6	10.8
実施例 2	600	45	8.3	11.4
実施例 3	600	50	6.5	9.2
比較例 1	400	45	11.3	9.1
比較例 2	300	60	8.3	8.8

以上の結果より、本発明の実施例 1～3 は、特に孤立レジストパターンの焦点深度幅に優れ、またパターン間の寸法差も小さいことから近接効果の低減にも効果があり、解像性に優れていることが確認された。

また、本発明の実施例 1～3 は、LER（ラインエッジラフネス）や露光余裕度にも優れていることが分かった。

産業上の利用の可能性

以上説明したように本発明のポジ型レジスト組成物は、特定の 4 元共重合体を含む（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位を主鎖に有し、酸の作用によってアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分をベース樹脂として用いたものであるから、ArF エキシマレーザー光に対応可能となることなどによって解像性に優れたものとなり、しかも孤立レジストパターンの焦点深度幅を向上するとともに、近接効果を抑制してこれを低減することができる化学増幅型ポジ型レジスト組成物となる。また、このポジ型レジスト組成物は、前記の効果に加え、LER（ラインエッジラフネス）を低減することができるといった効果や、露光マージン（露光余裕度）が大きくなるといった効果をも奏する。

したがって、このポジ型レジスト組成物は、ArF エキシマレーザー光を光源とする化学増幅型のポジ型レジストとして、超微細加工が要求される半導体素子などの製造に好適に用いられるものとなる。

また、本発明のレジストパターンの形成方法は、前記のポジ型レジスト組成物を用いていることにより、特にスペース部サイズに対するライン部サイズの比が 1 以下のレジストパターンに対して有効な方法となる。

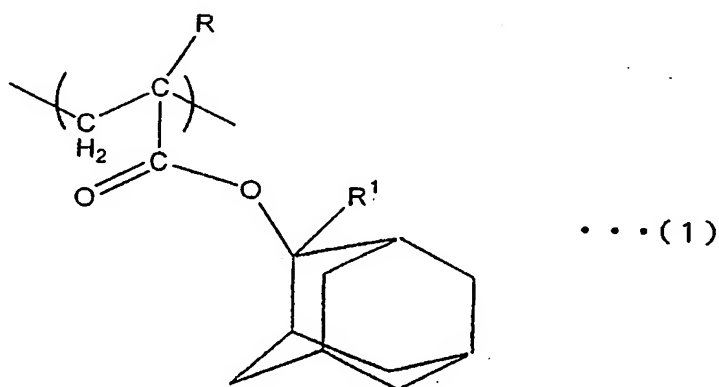
従って、本発明は産業上極めて有用である。

請求の範囲

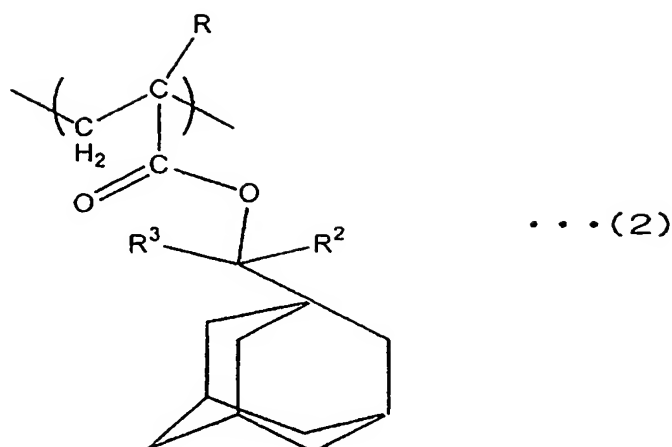
1. (メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位を主鎖に有し、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) とを、有機溶剤 (C) に溶解してなるポジ型レジスト組成物であって、

樹脂成分 (A) が、多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含む (メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位 (a 1)、ラクトン含有単環式基又は多環式基を含む (メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位 (a 2)、水酸基含有多環式基を含む (メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位 (a 3)、並びにこれら単位 (a 1)、単位 (a 2)、及び単位 (a 3) 以外の多環式基を含む (メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位 (a 4) を含む共重合体であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

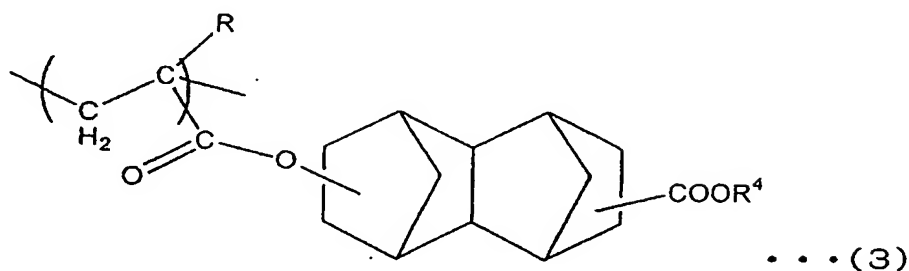
2. 単位 (a 1) が、次の一般式 (1)、(2)、(3) で表されるものから選択される少なくとも 1 種である請求項 1 記載のポジ型レジスト組成物。



(式中 R は水素原子又は低級アルキル基、R¹ は低級アルキル基である)



(式中Rは水素原子又は低級アルキル基、 R^1 及び R^1 はそれぞれ独立した低級アルキル基である)



(式中Rは水素原子又は低級アルキル基、R¹は第3級アルキル基である)

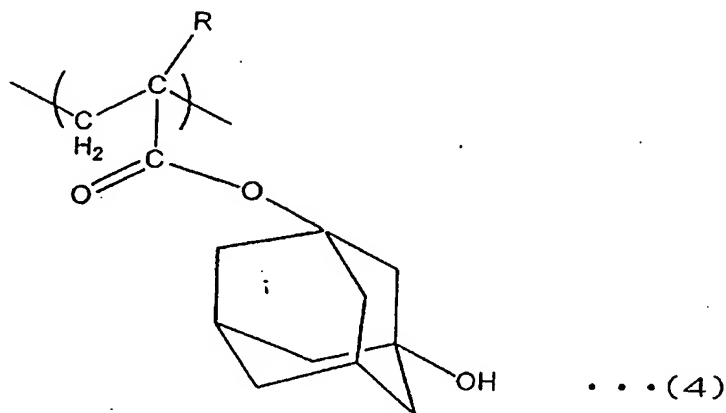
3. 単位 (a 1) が前記の一般式 (1) で表されるものであって、この一般式 (1) 中の R¹ がメチル基である請求項 2 記載のポジ型レジスト組成物。

4. 単位 (a 2) が、ラクトン基又はラクトン含有ビシクロアルキル基を含む (メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

5. 単位 (a 2) が、 γ -ブチロラク톤の(メタ)アクリル酸エステルから誘導される単位である請求項4記載のポジ型レジスト組成物。

6. 単位 (a 3) が、水酸基含有アダマンチル基を含む (メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

7. 単位 (a 3) が、次の一般式 (4) で表される単位である請求項 6 記載のポジ型レジスト組成物。



(式中 R は水素原子又は低級アルキル基である)

8. 単位 (a 4) が、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、アダマンチル (メタ) アクリレート、テトラシクロドデカニル (メタ) アクリレートから選ばれる少なくとも 1 種から誘導される単位である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

9. 単位 (a 1) が 25～50 モル% の範囲であり、単位 (a 2) が 25～50 モル% の範囲であり、単位 (a 3) が 10～30 モル% の範囲であり、単位 (a 4) が 5～25 モル% の範囲である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

10. 酸発生剤成分 (B) が、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

11. 第二級低級脂肪族アミン又は第三級低級脂肪族アミン (D) を、樹脂成分 (A) に対して 0.01～0.2 質量部配合してなる請求項 1 に記載のポジ型レ

ジスト組成物。

12. 請求項1ないし11のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物を基板上に設け、プレベークを80～150℃で40～120秒間施し、選択的に露光した後、露光後加熱を80～150℃で40～120秒間施し、次いで、アルカリ現像してスペース部サイズに対するライン部サイズの比が1以下のレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/039, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03F7/00-7/42, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-338674 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 December, 2000 (08:12.00), Par. Nos. [0133], [0134], [0135], [0123], [0136] & US 6479211 B & KR 2000077438 A	1-7, 9, 10, 11, 12 8
Y		

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 March, 2003 (06.03.03)

Date of mailing of the international search report
18 March, 2003 (18.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ G03F 7/039, H01L 21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ G03F 7/00-7/42, H01L 21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-338674 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.12.08, 【0133】、【0134】、 【0135】、【0123】、【0136】 & US 6479211 B & KR 2000077438 A	1-7, 9, 10, 11, 12 8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.03.03

国際調査報告の発送日

18.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山鹿 勇次郎



2M

9223

電話番号 03-3581-1101 内線 3273